

ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

Publication number: JP11204259

Publication date: 1999-07-30

Inventor: KIJIMA YASUNORI

Applicant: SONY CORP

Classification:

- international: *H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22;*
H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22;
(IPC1-7): H05B33/14; H05B33/22

- european:

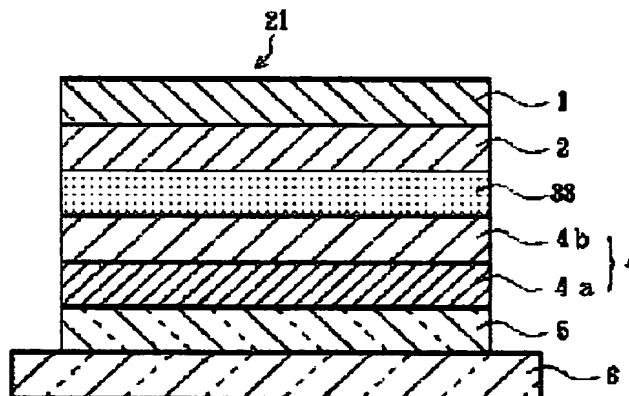
Application number: JP19980002986 19980109

Priority number(s): JP19980002986 19980109

Report a data error here

Abstract of JP11204259

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroluminescence element increasing luminous efficiency, stably luminescing for a long period, and capable of emitting high-luminance, good-chromaticity blue by applying existing materials. **SOLUTION:** An indium tin oxide(ITO) transparent electrode 5, a hole transportation layer 4, an electron transportation layer 2 and a metal electrode 1 are laminated in this order on a glass substrate 6 to form a single hetero-type organic EL element, and a hole block layer 33 is provided between the hole transportation layer 4 and the electron transportation layer 2, thereby the recombination between electrons and holes on a hole transportation luminous layer 4b can be accelerated.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-204259

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月30日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/14

33/22

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

33/22

A

B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-2986

(22) 出願日 平成10年(1998) 1 月 9 日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72) 発明者 鬼島 靖典

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内

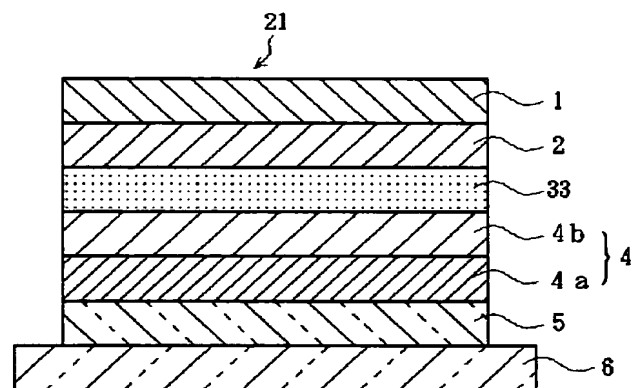
(74) 代理人 弁理士 逢坂 宏

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 既存の材料の応用により発光効率を高めると共に、長時間安定発光し、高輝度で色度良好な青色発光が可能な電界発光素子を提供すること。

【解決手段】 ガラス基板 6 上に、ITO 透明電極 5、ホール輸送層 4、電子輸送層 2 及び金属電極 1 がこの順に積層される構造のシングルヘテロ型の有機 EL 素子において、上記のホール輸送層 4 と電子輸送層 2 との間にホールブロック層 3 3 を設ける。これにより、ホール輸送性発光層 4 b における電子-ホールの再結合を促進することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光領域が有機化合物からなり、前記発光領域を含む有機物質からなる積層体により構成される発光素子において、ホール輸送性有機材料中で電子-ホールの再結合による発光が得られることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 ホール輸送層中で前記再結合を起こすためのホールブロック層を有する、請求項1に記載した電界発光素子。

【請求項3】 前記ホールブロック層がホール輸送層と電子輸送層との間に設けられている、請求項2に記載した電界発光素子。

【請求項4】 前記ホールブロック層の最高占有分子軌道レベルが、前記ホールブロック層の両側に接して積層された各有機層のそれぞれの最高占有分子軌道レベルのうちエネルギー的に低い方の最高占有分子軌道レベル以下にある、請求項2に記載した電界発光素子。

【請求項5】 前記ホールブロック層の最低非占有分子軌道レベルが、前記ホールブロック層の両側に接して積層された各有機層のそれぞれの最低非占有分子軌道レベルのうちエネルギー的に低い方の最低非占有分子軌道レベル以上にあり、かつエネルギー的に高い方の最低非占有分子軌道レベル以下にある、請求項2に記載した電界発光素子。

【請求項6】 前記発光領域が短波長発光用のホール輸送性材料からなり、前記ホールブロック層がフェナントロリン誘導体からなっている、請求項2に記載した電界発光素子。

【請求項7】 光学的に透明な基体上に、透明電極、有機層及び金属電極が順次積層されている、請求項1に記載した電界発光素子。

【請求項8】 有機電界発光素子として構成されている、請求項7に記載した電界発光素子。

【請求項9】 カラーディスプレイ用の素子として構成されている、請求項8に記載した電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界発光素子に関し、例えば、自発光の平面型ディスプレイであって、特に、有機薄膜を電界発光層に用いる有機電界発光カラーディスプレイ等の表示素子又は発光性デバイスに好適な電界発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、マルチメディア指向の商品を初めとして、人間と機械とのインターフェースの重要性が高まってきている。人間がより快適に効率良く機械操作するためには、操作される機械からの情報を誤りなく、簡潔に、瞬時に、十分な量で取り出す必要があり、そのために、ディスプレイを初めとする様々な表示素子について研究が行われている。

【0003】また、機械の小型化に伴い、表示素子の小型化、薄型化に対する要求も日々、高まっているのが現状である。

【0004】例えば、ノート型パーソナルコンピュータ、ノート型ワードプロセッサなどの、表示素子一体型であるラップトップ型情報処理機器の小型化には目を見張る進歩があり、それに伴い、その表示素子である液晶ディスプレイに関しての技術革新も素晴らしいものがある。

10 【0005】今日、液晶ディスプレイは、様々な製品のインターフェースとして用いられており、ラップトップ型情報処理機器はもちろんのこと、小型テレビや時計、電卓を初めとして、我々の日常使用する製品に多く用いられている。

【0006】これらの液晶ディスプレイは液晶が低電圧駆動、低消費電力であるという特徴を生かし、小型から大容量表示デバイスに至るまで、人間と機械のインターフェースとして、表示素子の中心として研究されてきた。

20 【0007】しかし、この液晶ディスプレイは自発光性でないため、バックライトを必要とし、このバックライト駆動に、液晶を駆動するよりも大きな電力を必要とするため、結果的に内蔵蓄電池等では使用時間が短くなり、使用上の制限がある。

【0008】更に、液晶ディスプレイは、視野角が狭いため、大型ディスプレイ等の大型表示素子には適していないことも問題である。

30 【0009】また、液晶ディスプレイは、液晶分子の配向状態による表示方法であるので、視野角の中においても、角度によりコントラストが変化してしまうのも大きな問題であると考えられる。

【0010】また、駆動方式から考えれば、駆動方式の一つであるアクティブマトリクス方式は、動画を扱うに十分な応答速度を示すが、TFT（薄膜トランジスタ）駆動回路を用いるため、画素欠陥により画面サイズの大

40 【0011】液晶ディスプレイにおいて、別の駆動方式である単純マトリクス方式は、低コストである上に画面サイズの大形化が比較的容易であるが、動画を扱うに十分な応答速度を有していないという問題がある。

【0012】これに対し、自発光性表示素子は、プラズマ表示素子、無機電界発光素子、有機電界発光素子等が研究されている。

【0013】プラズマ表示素子は低圧ガス中でのプラズマ発光を表示に用いたもので、大型化、大容量化に適しているが、薄型化、コストの面での問題を抱えている。また、駆動に高電圧の交流バイアスを必要とし、携帯用デバイスには適していない。

50 【0014】無機電界発光素子は、緑色発光ディスプレイ等が商品化されたが、プラズマ表示素子と同様に、交

流バイアス駆動であり、駆動には数百V必要であり、実用性に欠けている。

【0015】しかし、技術の発展により、カラーディスプレイ表示に必要なR（赤）、G（緑）、B（青）の三原色の発光に成功はしているが、無機材料のために、分子設計などによる発光波長等の制御は困難であり、フルカラー化は困難であると思われる。

【0016】一方、有機化合物による電界発光現象は、1960年代前半に、強く蛍光を発生するアントラセン単結晶へのキャリア注入による発光現象が発見されて以来、長い期間、研究されてきたが、低輝度、単色で、しかも単結晶であったため、有機材料へのキャリア注入という基礎的研究として行われていた。

【0017】しかし、1987年にEastman Kodak 社のTangらが低電圧駆動、高輝度発光が可能なアモルファス発光層を有する積層構造の有機薄膜電界発光素子を発表して以来、各方面で、R、G、Bの三原色の発光、安定性、輝度上昇、積層構造、作製方法等の研究開発が盛んに行われている。

【0018】さらに、有機材料の特徴であるが、分子設計等により様々な新規材料が発明され、直流低電圧駆動、薄型、自発光性等の優れた特徴を有する、有機電界発光表示素子のカラーディスプレイへの応用研究も盛んに行われ始めている。

【0019】有機電界発光素子（以下、有機EL素子と称することがある。）は、1 μ m以下の膜厚であり、電流を注入することにより電気エネルギーを光エネルギーに変換して面状に発光するなど、自発光型の表示デバイスとして理想的な特徴を有している。

【0020】図30は、従来の有機EL素子10の一例を示す。この有機EL素子10は、透明基板（例えばガラス基板）6上に、ITO（Indium tin oxide）透明電極5、ホール輸送層4、発光層3、電子輸送層2、陰極（例えばアルミニウム電極）1を例えば真空蒸着法で順次成膜したものである。

【0021】そして、陽極である透明電極5と陰極1との間に直流電圧7を選択的に印加することによって、透明電極5から注入されたキャリアとしてのホールがホール輸送層4を経て、また陰極1から注入された電子が電子輸送層2を経て移動し、電子-ホールの再結合が生じ、ここから所定波長の発光8が生じ、透明基板6の側から観察できる。

【0022】発光層3には、例えばアントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、プタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン等の発光物質を使用してよい。これは、電子輸送層2に含有させることができる。

【0023】図31は、別の従来例を示すものであり、発光層3を省略し、電子輸送層2に上記の如き発光物質を含有させ、電子輸送層2とホール輸送層4との界面か

ら所定波長の発光18が生じるように構成した有機EL素子20を示すものである。

【0024】図32は、上記の有機EL素子の具体例を示す。即ち、各有機層（ホール輸送層4、発光層3又は電子輸送層2）の積層体を陰極1と陽極5との間に配するが、これらの電極をマトリクス状に交差させてストライプ状に設け、輝度信号回路34、シフトレジスタ内蔵の制御回路35によって時系列に信号電圧を印加し、多数の交差位置（画素）にてそれぞれ発光させるように構成している。

【0025】従って、このような構成により、ディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用可能となる。なお、上記のストライプパターンをR、G、Bの各色毎に配し、フルカラー又はマルチカラー用として構成することができる。

【0026】こうした有機EL素子を用いた、複数の画素からなる表示デバイスにおいて、発光する有機薄膜層2、3、4は一般に、透明電極5と金属電極1との間に挟まれており、透明電極5側に発光する。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような有機EL素子は、なお未解決の問題を有している。

【0028】例えば、有機EL素子のカラーディスプレイへの応用を行う上で、R、G、Bの三原色の安定した発光は必要不可欠な条件であるが、現在の段階では、緑色発光材料以外には、ディスプレイに应用可能な十分な安定性、色度、輝度等を兼ね備えた赤色、及び青色材料についての報告はない。

【0029】殊に、青色発光については、発光に伴う熱緩和過程からの発熱や一重項酸素等の存在により、安定した発光すら得ることが困難であるのが現状である。

【0030】さらに、結晶性が高い色素の場合は、固体化したときに多量体が生成することにより、発光波長が長波長化し、発光しても直ぐに消光してしまう等の現象が生じることが多い。

【0031】新規の青色発光材料の開発については、多くの研究がなされているが、新規物質の開発、研究と共に、既存材料の応用により安定した発光を得ることも重要な課題であり、また、材料的にある程度は確立された物質を用いることは、研究開発における時間短縮に大きく貢献し、材料開発の指針を示すことにもなる。

【0032】例えば、蛍光収率の大きいクマリン系レーザー色素は、緑色発光の色純度向上のためのドープ材料として応用でき、また、青色発光材料として発光が得られたとの報告も今日では得られている。これは、クマリン系短波長蛍光色素が一般的に単体では結晶性が高く、アモルファスでは安定な青色発光材料として適さなかったのであるが、共蒸着の手法を取ることでアモルファス性の安定な薄膜が得られるようになったためと考えられる。

10

20

30

40

50

【0033】例えばクマリン450などは最大蛍光波長が446nm近辺に存在し、色度としてR、G、Bの青色に対応しているが、クマリンは電子輸送性又はホール輸送性を有していないため、発光材料としての特性は、電子輸送性又はホール輸送性を有する材料と比較して明らかに劣っている。

【0034】また、亜鉛金属錯体に代表されるような材料系は、電子輸送性の青色発光層をシングルヘテロ型の素子構造で作製することにより、安定した青色発光を得ることが可能である。しかし、十分な輝度を得るために印加電圧を大きくしていくことに伴い、発光スペクトルが700nm近辺の視感度の良い領域での発光が大きくなり、結果として、青色発光の色度がずれ、白色発光に近付くという欠点がある。

【0035】更に、一般的に有機電界発光素子の寿命は短いため、長寿命化のための研究が各方面で活発に行われている。

【0036】しかし、ディスプレイとして実用化するためには、初期輝度(200カンデラ程度)からの半減時間が一万時間以上であることが好ましいが、このような耐用時間が得られてはいない。これは、有機電界発光素子の実用化に向けて改善すべき大きな問題である。

【0037】本発明の目的は、高発光効率及び高輝度で色度が良好な青色発光も可能であり、長時間安定した発光が可能な素子構造を有する電界発光素子を提供することにある。

【0038】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような実情を鋭意検討し、材料的にも確立している既存の材料を応用することにより、高輝度においても色度の良い発光が可能なアモルファス性薄膜を効率良く発光することができれば、研究開発の大幅な時間短縮や、カラーディスプレイを初めとするフルカラー化と共に、素子の長寿命化に貢献することができることに着目し、本発明に到達した。

【0039】即ち、本発明は、発光領域が有機化合物からなり、前記発光領域を含む有機物質からなる積層体により構成される発光素子において、ホール輸送性有機材料中で電子-ホールの再結合による発光が得られることを特徴とする、電界発光素子に係るものである。

【0040】本発明の電界発光素子によれば、上記のホール輸送性有機材料中で電子-ホールの再結合による発光が得られること(即ち、ホール輸送層が電子-ホールの再結合領域である発光層を兼ねた構造であること)によって、低電圧駆動でも安定かつ高輝度の発光、特に青色発光が可能になる。

【0041】従って、これまで、非発光性の優れた電子輸送材料が存在しないために困難な構造であると考えられてきた、電界発光素子(特に、低電圧駆動、自発光、薄型のアモルファス有機電界発光素子)において、ホー

ル輸送層が発光層を兼ねると共に、長時間の安定した発光を与える長寿命な素子構造の電界発光素子を提供することができる。

【0042】即ち、ホール輸送層が発光層である有機電界発光素子でも、高輝度、高効率の安定した発光を得ることができ、特に、青色発光に関しては顕著であり、DC駆動で10000cd/m²以上、1/100デューティ比でのパルス駆動でも直流換算でピーク輝度55000cd/m²以上を得ることが可能である。

10 【0043】また、青色発光素子以外でも、緑色発光、更にドーピングによる赤色発光、黄色発光、またドーピングによる色度の調節も可能である。これにより、優れた色度を持つ青色発光を高輝度で得ることができる有機電界青色発光素子を作製することが可能であり、材料開発における可能性と時間短縮、また、新たな発光材料系及び電子輸送材料の設計指針を示すことができる。

【0044】

20 【発明の実施の形態】本発明による電界発光素子においては、前記発光領域が主として有機ホール輸送層であり、このホール輸送層中で前記再結合を起こすためのホールブロック層を有することが望ましい。

【0045】また、前記ホールブロック層がホール輸送層と電子輸送層との間に設けられていることが望ましい。

30 【0046】そして、前記ホールブロック層の最高占有分子軌道レベルが、前記ホールブロック層の両側に接して積層された各有機層(特に前記ホール輸送層及び前記電子輸送層)のそれぞれの最高占有分子軌道レベルのうちエネルギー的に低い方の最高占有分子軌道レベル以下にあることが望ましい。

【0047】また、前記ホールブロック層の最低非占有分子軌道レベルが、前記ホールブロック層の両側に接して積層された各有機層(特に前記ホール輸送層及び前記電子輸送層)のそれぞれの最低非占有分子軌道レベルのうちエネルギー的に低い方の最低非占有分子軌道レベル以上にあり、かつエネルギー的に高い方の最低非占有分子軌道レベル以下にあることが望ましい。

40 【0048】また、前記ホールブロック層は蛍光収率の低い非発光性材料からなっていることが望ましく、複数層の積層構造であってもよい。

【0049】更に、ホールブロック層は材料面での制限はないが、ホール輸送性発光層との界面でのエキサイプレックス(exciplex: 2量体)の生成(即ち、発光効率の低下)を防止するためにも、蛍光収率の低い非発光性の材料であることが好ましい。

50 【0050】前記発光領域が短波長発光用のホール輸送性材料からなっているのがよい。また、前記ホールブロック層に使用可能な材料としては、図2に示すフェナントロリン誘導体が好適であり、具体的に例示すれば、例えば、図3に示す構造式1、図4に示す構造式2、図5

に示す構造式 3、図 6 に示す構造式 4、図 7 に示す構造式 5、図 8 に示す構造式 6、図 9 に示す構造式 7、図 10 に示す構造式 8、図 11 に示す構造式 9、図 12 に示す構造式 10 の各材料が挙げられる。

【0051】上記の素子は、光学的に透明な基体上に、透明電極、有機層（特に有機ホール輸送層、ホールブロック層、有機電子輸送層）及び金属電極が順次積層されていることが望ましい。

【0052】これにより、上記の素子は、好適な有機電界発光素子として構成され、カラーディスプレイ用の素子としても好適なものとなる。

【0053】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0054】＜第 1 の実施の形態＞図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態による青色発光性の有機 EL 素子の要部を示す概略断面図である。

【0055】本実施の形態では、ガラス基板 6 上に ITO (Indium Tin Oxide) や Zn をドーピングしたインジウム酸化物等からなる透明電極 5 をスパッタリング又は真空蒸着等の方法により形成し、その上に順次、ホール輸送層 4 a、ホール輸送性発光層 4 b、ホールブロック層 3 3、電子輸送層 2、カソード電極 1 を真空蒸着法により積層し、アモルファス有機薄膜からなる有機電界発光素子（有機 EL 素子）21 を作製したものである。

【0056】この有機 EL 素子 21 は、ホール輸送層 4 が発光層としての性能を兼ね備えた構造として構成され、その基本構造は後述する他の実施の形態でも同様である。

【0057】本実施の形態の有機 EL 素子 21 の特徴は、上記のホールブロック層 3 3 がホール輸送層 4 と電子輸送層 2 との間に挿入されて積層されているので、ホール輸送層 4 中での電子-ホールの再結合を促進させ、ホール輸送層 4 での発光が得られることである。

【0058】図 13 は、上記した本実施の形態（図 1）の積層構造をバンドモデルで模式的に示したものである。

【0059】図 13 において、A1 及び A1-Li（アルミニウム-リチウム）からなるカソード 1 及び ITO 透明電極 5 の層に示した太線（ L_1 、 L_2 ）は、それぞれの金属の凡その仕事関数であり、これらの両電極間の各層においては上部の太線 1_1 、 1_2 、 1_3 、 1_4 及び数値はそれぞれの最低非占有分子軌道（LUMO）のレベルを示し、下方の太線 1_5 、 1_6 、 1_7 、 1_8 及び数値はそれぞれの最高占有分子軌道（HOMO）のレベルを示している。但し、図 13 中のエネルギーレベル値は一例であって、材質によって種々に変化するものである。

【0060】この有機 EL 素子においては、図 13 に示すように、アノードとしての透明電極 5 から注入されたホール h がホール輸送層 4 を経て移動し、一方、カソ

ドの金属電極 1 から注入された電子 e が電子輸送層 2 を経て移動し、この電子-ホールがホール輸送性発光層 4 において再結合して発光を生じる。

【0061】カソードとしての金属電極 1 から注入される電子 e は、エネルギーレベルの低い方へ移動する性質があるため、金属電極 1、電子輸送層 2、ホールブロック層 3 3、ホール輸送性発光層 4 b、ホール輸送層 4 a の順に各層の最低非占有分子軌道（LUMO）レベル $1_1 \sim 1_4$ を経由してホール輸送性発光層 4 b、4 a に到達することができる。

【0062】一方、アノードとしての ITO 透明電極 5 から注入されるホール h は、エネルギーレベルの高い方へ移動する性質があるため、ホール輸送層 4 a、ホール輸送性発光層 4 b、ホールブロック層 3 3 の順に各層の最高占有分子軌道（HOMO）レベル $1_5 \sim 1_7$ を経由して電子輸送層 2 へ移動することができる。

【0063】しかし、図 13 に示す如く、ホールブロック層 3 3 の最高占有分子軌道（HOMO）レベル 1_7 よりも電子輸送層 2 の最高占有分子軌道（HOMO）レベル 1_8 の方がエネルギー的に低いため、注入されたホール h はホールブロック層 3 3 から電子輸送層 2 へ移動し難くなり、ホールブロック層 3 3 に充満するようになる。

【0064】この結果、ホールブロック層 3 3 に充満したホール h がホール輸送層 4 での電子-ホールの再結合を促進させ、ホール輸送層 4 を構成するホール輸送性発光層 4 a、4 b の発光材料を発光させることになる。

【0065】このように、ホールブロック層 3 3 を設けることにより、ホール輸送層 4 において電子-ホールの再結合を効率よく生じるようにホールブロック層 3 3 においてホール h の輸送を効果的に制御している。そして、これにより発光するホール輸送性発光層 4 a、4 b のうち、主としてホールブロック層 3 3 に隣接するホール輸送性発光層 4 b による発光にホール輸送性発光層 4 a の発光も加わり、図 22 の如き特定波長（青色）の光を放出する。

【0066】本来、カソード電極 1 からの電子の注入とアノード電極 5 からのホールの注入とにより、電子輸送層 2 及びホール輸送層 4 はそれぞれの層において電子-ホールの再結合が生じる。従って、上記の如くホールブロック層 3 3 が存在しない場合には、電子輸送層 2 とホール輸送層 4 との界面において電子-ホールの再結合が生じ、長波長の発光しか得られない。しかし、本実施例の如くホールブロック層 3 3 を設けることにより、発光性物質が含有されているホール輸送層 4 を発光領域として青色発光を促進させることが可能になる。

【0067】上記のように、ホールブロック層 3 3 はホール h の輸送を制御するためのものであり、このためには、ホールブロック層 3 3 の最高占有分子軌道（HOMO）が、ホール輸送性発光層 4 b 及び電子輸送層 2 の最

高占有分子軌道 (HOMO) レベルのエネルギー的に低い方のレベルの最高占有分子軌道 (HOMO) レベル以下にあり、かつ、ホールブロック層 33 の最低非占有分子軌道 (LUMO) が、ホール輸送性発光層 4b 及び電子輸送層 2 の最低非占有分子軌道 (LUMO) レベルの、エネルギー的に低い方の最低非占有分子軌道 (LUMO) レベル以上であり、エネルギー的に高い方の最低非占有分子軌道 (LUMO) レベル以下であればよく、上記の構成に限定されるものではない。

【0068】上記のホールブロック層 33 は、種々の材質で形成できると共に、その厚みもその機能を保持することができる範囲で変化させてよい。その厚みは $1 \text{ \AA} \sim 1000 \text{ \AA}$ ($0.1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$) とするのがよいが、厚みがあまり薄いと、ホールブロック能が不完全で再結合領域がホール輸送層及び電子輸送層にまたがり易く、またあまり厚いと、膜抵抗の増加から発光しないことがある。

【0069】上記の有機 EL 素子 21 は、図 14 のような真空蒸着装置 11 を用いて作製される。この装置の内部には、アーム 12 の下に固定された一対の支持手段 13 が設けられ、この双方の固定手段 13、13 の間には、透明ガラス基板 6 を下向きにし、マスク 22 をセットできるステージ機構 (図示省略) が設けられている。そして、ガラス基板 6 及びマスク 22 の下方には、支軸 14a に支持されたシャッター 14 が配置され、その下方に所定個数の各種蒸着源 28 を配置する。各蒸着源は、電源 29 による抵抗加熱方式で加熱される。この加熱には、必要に応じて EB (電子線) 加熱方式等も使用される。

【0070】上記の装置において、マスク 22 は画素用であり、シャッター 14 は蒸着材料用である。そして、シャッター 14 は支軸 14a を中心に回転し、蒸着材料の昇華温度に合わせて、材料の蒸気流を遮断するためのものである。

【0071】図 15 は、上記の真空蒸着装置により作製した有機 EL 素子 21 の具体例を示す平面図である。即ち、サイズ L が $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ のガラス基板 6 上に、サイズが $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の ITO 透明電極 5 を上記した真空蒸着装置により約 100 nm の厚さで蒸着後に、全面に SiO_2 30 を蒸着し、これを所定の画素パターンにエッチングして多数の開口 31 を形成し、ここに透明電極 5 をそれぞれ露出させる。従って、 SiO_2 によって $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の発光領域 (画素) PX に対し蒸着マスク 22 を用いて各有機層 4、33、2 及び金属電極 1 を順次形成する。

【0072】この真空蒸着装置 11 においては、上記した図 15 のような多数の画素を有するもの以外に、サイズの大きい画素を単独に形成することもできる。

【0073】上記のように、発光領域中で電子-ホールの再結合の効率を改善するための有機層 33 を積層する

ことによって、安定した、高輝度で低電圧駆動の、ホール輸送性発光層 4 を有する有機 EL 素子を形成することができる。特に、詳しくは後述するように、青色発光に関しては直流駆動で 10000 cd/m^2 以上、 $1/100$ デューティ比でのパルス駆動でも、直流換算でピーク輝度 55000 cd/m^2 以上の輝度を得ることが可能となる。

【0074】上記電界発光素子の透明電極、有機ホール輸送層、有機ホールブロック層、有機電子輸送層及び金属電極は、それぞれが複数層からなる積層構造であってもよい。

【0075】また、上記電界発光素子における各有機層は、真空蒸着以外にも、昇華又は気化を伴う他の成膜方法、或いはスピンコートやキャスト等の方法で形成してもよい。

【0076】また、上記した電界発光素子のホール輸送性発光層は、この素子の発光スペクトルの制御のために微量分子の共蒸着を行ってもよく、例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体等の有機物質を微量含む有機薄膜であってもよい。

【0077】また、ホール輸送材料として使用可能な材料としては、ベンジジン又はその誘導体、スチリルアミン又はその誘導体、トリフェニルメタン又はその誘導体をはじめ、ポルフィリン又はその誘導体、トリアゾール又はその誘導体、イミダゾール又はその誘導体、オキサジアゾール又はその誘導体、ポリアリールアルカン又はその誘導体、フェニレンジアミン又はその誘導体、アリールアミン又はその誘導体、オキサゾール又はその誘導体、アントラセン又はその誘導体、フルオレノン又はその誘導体、ヒドラゾン又はその誘導体、スチルベン又はその誘導体、またはポリシラン系化合物、ビニルカルバゾール系化合物、チオフェン系化合物、アニリン系化合物等の複素環式共役系のモノマー、オリゴマー、ポリマー等が挙げられる。

【0078】具体的には、 α -ナフチルフェニルジアミン、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリン、金属ナフタロシアニン、4, 4', 4''-トリメチルトリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス (p-トリル) p-フェニレンジアミン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N-フェニルカルバゾール、4-ジ-*p*-トリルアミノスチルベン、ポリ (パラフェニレンビニレン)、ポリ (チオフェンビニレン)、ポリ (2, 2'-チエニルピロール) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0079】また、電子輸送性材料として使用可能な材料としては、キノリン又はその誘導体、ペリレン又はその誘導体、ビスチリル又はその誘導体、ピラジン又はその誘導体等が挙げられる。

【0080】具体的には、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、アントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、プタジエン、クマリ、ン、アクリジン、スチルベン、又はこれらの誘導体等が挙げられる。

【0081】また、上記電界発光素子のアノード電極、カソード電極等の使用材料にも制限はない。

【0082】カソード電極材料については、効率良く電子を注入するために、電極材料の真空準位からの仕事関数の小さい金属を用いるのが好ましく、アルミニウム-リチウム合金以外にも、例えば、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、銀、カルシウム、バリウム、リチウム等の低仕事関数金属を単体で、または他の金属との合金として安定性を高めて使用してもよい。

【0083】また、アノード電極側から有機電界発光を取り出すため、後述する実施例はアノード電極には透明電極であるITOを用いたが、効率良くホールを注入するために、アノード電極材料の真空準位からの仕事関数

【0084】また、モノカラー用の有機電界発光素子は勿論、発光材料を選択することによって、R、G、Bの三色を発光するフルカラー用、又はマルチカラー用の有機電界発光素子を作製することができる。その他、本発明はディスプレイ用としてだけでなく、光源用としても使用可能な有機電界発光素子に適用できると共に、他の光学的用途にも適用することができる。

【0085】なお、上記した有機電界発光素子は、安定性を高めるためにゲルマニウム酸化物等で封止を行って大気中の酸素等の影響を排してもよく、また真空中に引いた状態で素子を駆動してもよい。

【0086】＜第2の実施の形態＞図20は、本発明の第2の実施の形態による有機EL素子の要部を示す概略断面図である。

【0087】本実施の形態による有機EL素子22では、図1の素子と比べて、ITO透明電極5上に、ホール輸送性発光層4bを形成し、ホール輸送性発光層を単層に形成していることが異なっている。

【0088】＜第3の実施の形態＞図21は、本発明の第3の実施の形態による有機電界発光素子の要部を示す概略断面図である。

【0089】本実施の形態による有機EL素子23では、図1の素子と比べて、ITO透明電極5上に、ホール輸送層（ホール輸送性発光層を兼ねる）4aを形成し、上記した第2の実施の形態と同様にホール輸送性発光層を単層に形成している。

【0090】

【実施例】以下、本発明を実施例について更に詳細に説明する。

【0091】実施例1

本実施例による有機EL素子21の具体的な構成をその製造方法に基づいて説明する。

【0092】まず、30mm×30mmのガラス基板6に例えば膜厚約100nmのITO透明電極5を設け、この上に、SiO₂ 蒸着により2mm×2mmの発光領域以外をマスクした有機電界発光素子作製のセルを作製した。

【0093】そして、上記のITO透明電極5上に、ホール輸送層4aとしてm-MTDATA（4, 4', 4''-tris（3-methylphenylphenylamino）triphenylamine：図16の構造式のもの）を蒸着速度0.2～0.4nm/secで真空蒸着法により真空中で30nmの厚みに蒸着した。

【0094】次に、このホール輸送層4a上に、ホール輸送性発光層4bとして、 α -NPD（ α -naphthylphenyldiamine：図17の構造式のもの。これは図18

（A）の α -PPD又は図18（B）の α -TPDでもよい。）を53nmの厚みに真空蒸着（蒸着速度0.2～0.4nm/sec）して、発光性を有した2層構造のホール輸送層4を形成した。

【0095】次に、このホール輸送層4上に、図2に示す一般式で表されるフェナントロリン誘導体、例えばバソクプロイン（2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline：図4の構造式2で示されるもの）をホールブロック層33として、15nmの厚み（蒸着速度0.2～0.4nm/sec）に真空蒸着した。

【0096】そして、このホールブロック層33の上に、電子輸送層2としてAlq₃（8-hydroxy quinoline aluminum：図19の構造式のもの）を20nmの厚みに蒸着し、カソード電極1としてAl-Li（アルミニウム-リチウム合金：Li濃度約1mol%）を約0.5nmの厚みに、更にAlを200nmの厚みに真空蒸着して、図1に示す青色発光性の有機EL素子21を作製した。

【0097】次に、この実施例による有機EL素子について、素子の特性を測定し、その結果を示す。

【0098】図22は、図1に示した実施例1による有機EL素子21の分光特性を示すグラフである。即ち、最大発光波長（吸収ピーク）は約435nmであり、また、CIE色度座標上での座標は（0.16, 0.2）であり、良好な青色発光を呈した。

【0099】そして輝度は、図23に示す如く、電流密度500mA/cm²において10000cd/m²であった。また、電流密度1mA/cm²の時の発光効率は1.2lm/Wであった。

【0100】発光スペクトルの形状から、 α -NPDからなるホール輸送性発光層4b（図1参照）からの発光であることは明らかであった。

【0101】更に、この有機EL素子21をデューティ

比1/100でパルス駆動したところ、電流密度550 mA/cm²の時に、直流駆動に換算するとピーク輝度55000 cd/m²、CIE色度座標上での座標は(0.15, 0.16)であり、色度も改善され、十分に実用に耐えることのできる高性能で高輝度の青色発光素子を作製することができた。

【0102】実施例2

本発明の第2の実施例による有機EL素子とその製造方法に基づいて説明する。

【0103】本実施例による有機EL素子22では、30mm×30mmのガラス基板6に例えば膜厚約100nmのITO透明電極5を設け、この上に、SiO₂の真空蒸着により2mm×2mmの発光領域以外をマスクした有機EL素子作製用のセルを作製した。

【0104】そして、その上に、ホール輸送性発光層4bとしてα-NPD(α-naphthylphenyl diamine:図17の構造式のもの。これは、図18(A)のα-PPD又は図18(B)のα-TPD又は(C)のTPDでもよい。)を真空蒸着法により真空中で例えば50nmの厚みに蒸着(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)して

【0105】そして、その上に、図4に示したバソクプロイン(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)をホールブロック層33として20nmの厚み(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)に真空蒸着した。

【0106】そして、その上に、電子輸送層2としてAlq₃(8-hydroxy quinoline aluminum:図19の構造式のもの)を例えば30nmの厚みに蒸着し、カソード電極1としてAl-Li(アルミニウム-リチウム合金)を約200nmの厚みに真空蒸着(Li濃度約1mol%)して、図20に示す有機EL素子22を作製した。

【0107】図24は、図20に示した実施例2による有機EL素子22の分光特性を示すグラフである。

【0108】この実施例の場合、最大発光波長(吸収ピーク)は約460nmであり、またCIE色度座標上での座標は(0.155, 0.11)であり、良好な青色発光を呈した。

【0109】そして、図25に示す如く、電流密度400 mA/cm²での輝度は1400 cd/m²であった。

【0110】発光スペクトルの形状から、α-NPDからなるホール輸送性発光層4bからの発光であることは明らかであった。

【0111】しかも、図26のしきい値電圧特性に示す如く、電圧が5V位までは電流は殆ど流れず、5Vを過ぎて徐々に流れ始め、6V過ぎから急速に流れ出す。即ち、低電圧駆動が可能であると共に、しきい値電圧特性が良好であることを示している。

【0112】実施例3

本発明の第3の実施例による有機EL素子とその製造方法に基づいて説明する。

【0113】本実施例による有機EL素子23では、30mm×30mmのガラス基板6に例えば膜厚約100nmのITO透明電極5を設け、この上に、SiO₂の真空蒸着により2mm×2mmの発光領域以外をマスクした有機EL素子作製用のセルを作製した。

【0114】そして、その上に、ホール輸送性発光層4aとしてm-MTDATA(4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine:図16の構造式のもの)を真空蒸着法により、真空中で50nmの厚みに蒸着(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)しており、上記した第2の実施例と同様にホール輸送性発光層を単層に形成した。

【0115】そして、その上に、図4に示したバソクプロイン(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)をホールブロック層33として例えば20nmの厚み(蒸着速度0.2~0.4nm/sec)に真空蒸着した。

【0116】そして、その上に、電子輸送層2としてAlq₃(8-hydroxy quinoline aluminum:図19の構造式のもの)を30nmの厚みに蒸着し、カソード電極1としてAl-Li(アルミニウム-リチウム合金)を約200nmの厚みに真空蒸着(Li濃度約1mol%)して、図21に示す有機EL素子23を作製した。

【0117】図27は、図21に示した実施例3による有機EL素子23の分光特性を示すグラフである。

【0118】この実施例の場合、最大発光波長(吸収ピーク)は約500nmであり、またCIE色度座標上での座標は(0.26, 0.47)であり、良好な緑色発光を呈した。

【0119】そして、図28に示す如く、電流密度110 mA/cm²での輝度は280 cd/m²であった。

【0120】発光スペクトルの形状から、m-MTDATAからなるホール輸送性発光層4aからの発光であることは明らかであった。

【0121】図29に示す電圧:輝度特性からも、低電圧での駆動が可能であり、輝度が良好である。

【0122】上記したことから明らかなように、本発明に基づく各実施例1~3の有機EL素子は、ホールブロック層33をホール輸送性発光材料4a及び/又は4bと電子輸送層2との間に設けることにより、ホール輸送層での電子-ホールの再結合が十分となって発光層を兼ねることができ、効率の高い安定した発光を得ることができる。

【0123】また、実施例1、2の如き青色発光だけでなく、実施例3で示したような緑色発光や、更にはドーピングによる赤色発光、ドーピングによる色度の調節も可能であった。

【0124】上記した各実施例により、既存の材料を用いても、優れた色度を持つ青色発光を高輝度で得られる有機EL素子を作製することが可能であることが示され、材料開発における可能性と時間短縮を実現でき、また、新たな発光材料系及び電子輸送材料の設計指針を示すことができるものと考えられる。

【0125】

【発明の作用効果】本発明は、上述した如く、ホール輸送性有機材料中に電子-ホールの再結合による発光が得られるようにしたこと（特に、ホールブロック層を、ホール輸送性発光材料と電子輸送層の間に挿入する構造）によって、従来、非発光性の優れた電子輸送材料が存在しないことで困難な構造であると考えられてきた、ホール輸送層が発光層である有機電界発光素子でも、高輝度、高効率の安定した発光を得ることができる。特に、青色発光に関しては顕著であり、DC駆動で 10000 cd/m^2 以上、 $1/100$ デューティ比でのパルス駆動でも直流換算でピーク輝度 55000 cd/m^2 以上を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態による有機EL素子の要部の概略断面図である。

【図2】同、ホールブロック層に使用可能なフェナントロリン誘導体の一般式を示す図である。

【図3】同、フェナントロリン誘導体の構造式1を示す図である。

【図4】同、フェナントロリン誘導体の構造式2を示す図である。

【図5】同、フェナントロリン誘導体の構造式3を示す図である。

【図6】同、フェナントロリン誘導体の構造式4を示す図である。

【図7】同、フェナントロリン誘導体の構造式5を示す図である。

【図8】同、フェナントロリン誘導体の構造式6を示す図である。

【図9】同、フェナントロリン誘導体の構造式7を示す図である。

【図10】同、フェナントロリン誘導体の構造式8を示す図である。

【図11】同、フェナントロリン誘導体の構造式9を示す図である。

【図12】同、フェナントロリン誘導体の構造式10を示す図である。

【図13】同、実施の形態による有機EL素子の積層構造を模式的に示すバンドモデル図である。

【図14】同、実施の形態に使用する真空蒸着装置の概略断面図である。

【図15】同、実施の形態に使用する有機EL素子の平面図である。

【図16】同、実施の形態に使用するm-MTDATA（ホール輸送性発光材料）の構造式を示す図である。

【図17】同、実施の形態に使用する α -NPD（ホール輸送性発光材料）の構造式を示す図である。

【図18】同、実施の形態に使用可能な他のホール輸送性発光材料を示し、(A)は α -PPDの構造式、(B)は α -TPDの構造式、(C)はTPDの構造式を示す図である。

【図19】同、実施の形態に使用したAlq₃（電子輸送材料）の構造式を示す図である。

【図20】本発明の第2の実施の形態による有機EL素子の要部の概略断面図である。

【図21】本発明の第3の実施の形態による有機EL素子の要部の概略断面図である。

【図22】本発明の第1の実施例による有機EL素子の分光特性を示すグラフである。

【図23】同、第1の実施例による有機EL素子の電流-輝度特性を示すグラフである。

【図24】本発明の第2の実施例による有機EL素子の分光特性を示すグラフである。

【図25】同、第2の実施例による有機EL素子の電流-輝度特性を示すグラフである。

【図26】同、第2の実施例による有機EL素子の電圧-輝度特性を示すグラフである。

【図27】本発明の第3の実施例による有機EL素子の分光特性を示すグラフである。

【図28】同、第3の実施例による有機EL素子の電流-輝度特性を示すグラフである。

【図29】同、第3の実施例による有機EL素子の電圧-輝度特性を示すグラフである。

【図30】従来の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

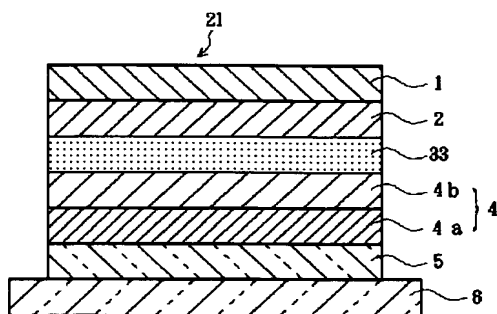
【図31】同他の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

【図32】同有機EL素子の具体例を示す概略斜視図である。

【符号の説明】

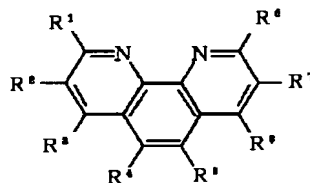
1…金属電極（カソード）、2…電子輸送層、4…ホール輸送層、4a、4b…ホール輸送性発光層、5…ITO透明電極（アノード）、6…ガラス基板、10、20、21…有機EL素子、33…ホールブロック層、e…電子、h…ホール

【図 1】



【図 2】

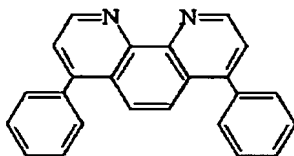
フェナントロリン誘導体の一般式：



(この一般式中、 $R^1 \sim R^8$ は、水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のアミノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基又は水酸基を表わす。)

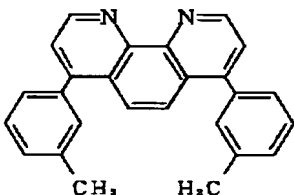
【図 3】

構造式 1 :



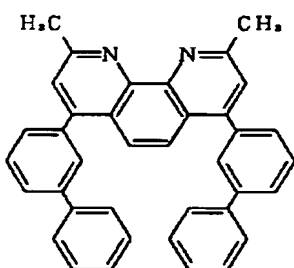
【図 6】

構造式 4 :



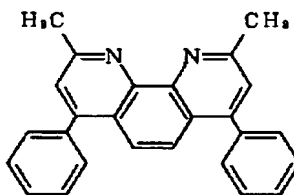
【図 9】

構造式 7 :



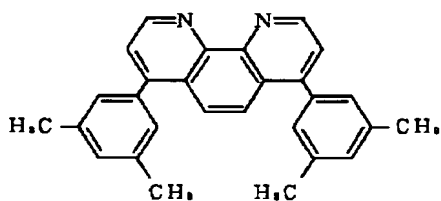
【図 4】

構造式 2 :



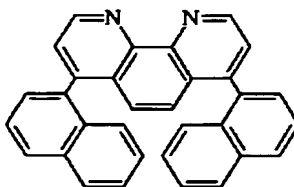
【図 7】

構造式 5 :



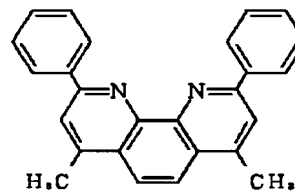
【図 10】

構造式 8 :



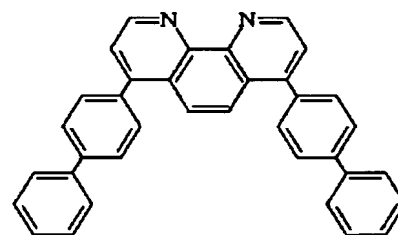
【図 5】

構造式 3 :



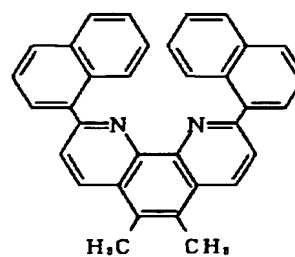
【図 8】

構造式 6 :



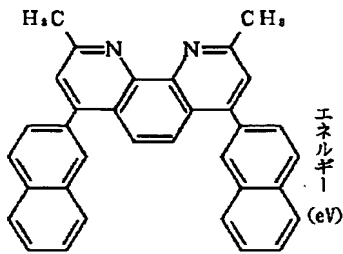
【図 11】

構造式 9 :

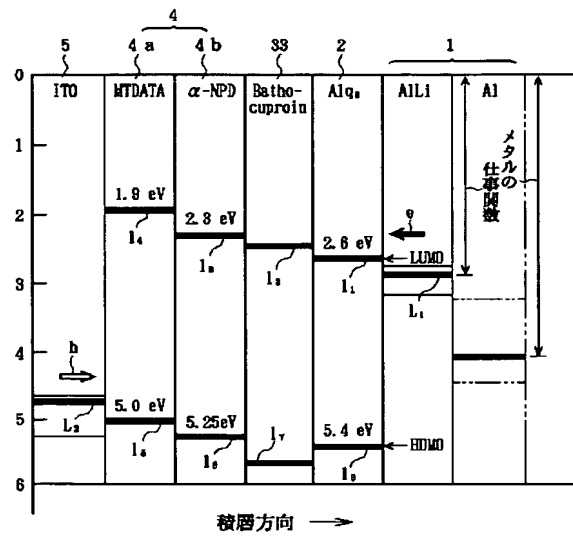


【図12】

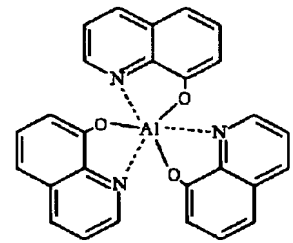
構造式10:



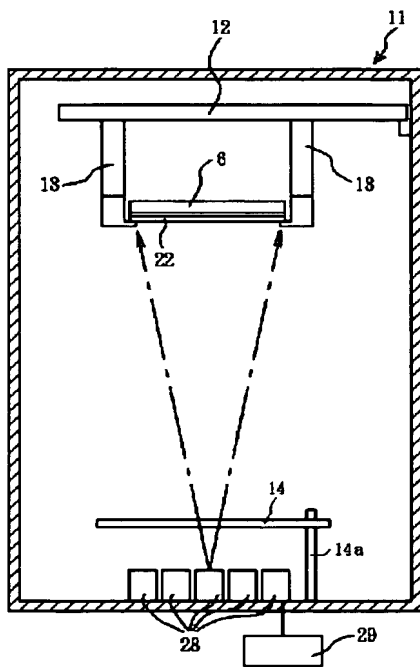
【図13】



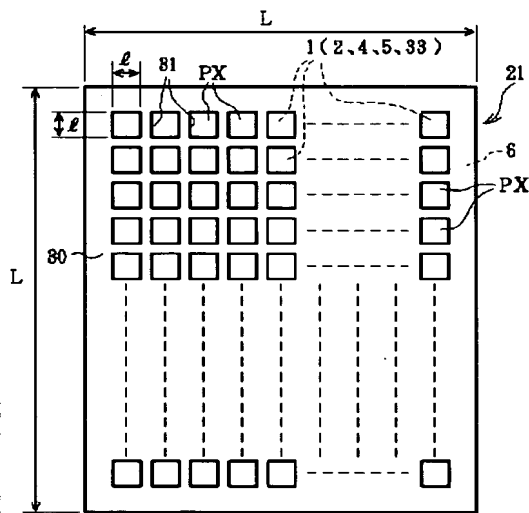
【図19】

Alq₃の構造式

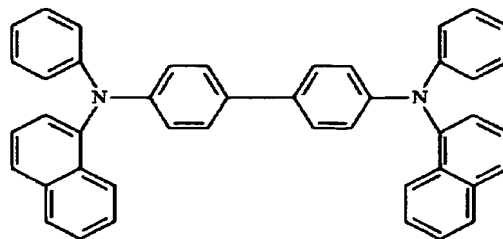
【図14】



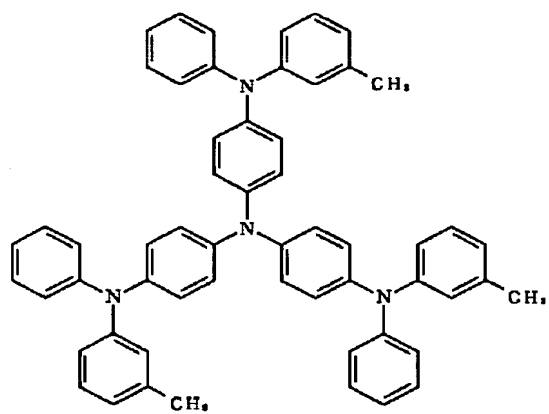
【図15】



【図17】

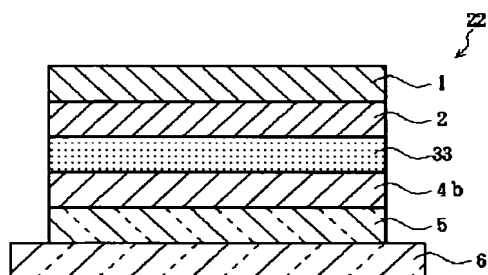
α-ナフチルフェニルアミンの構造式
(α-NPD)

【図16】

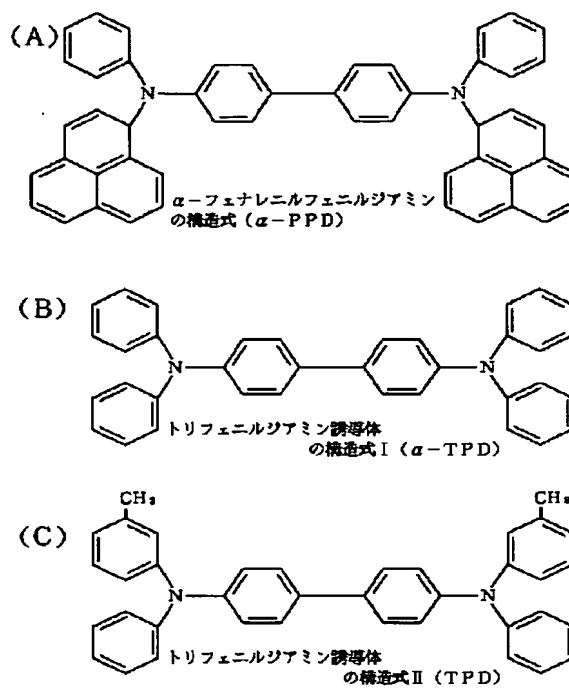


m-MTDATAの構造式

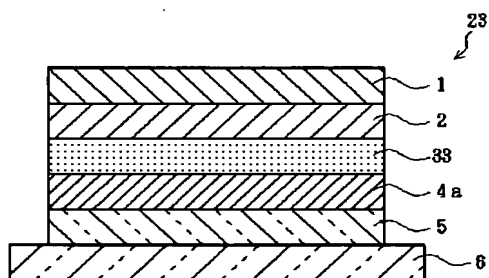
【図20】



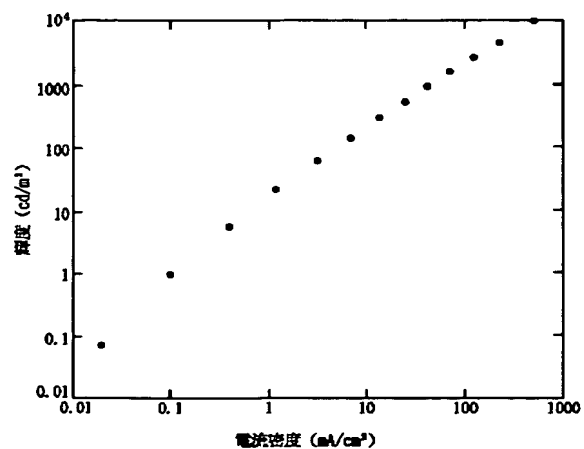
【図18】



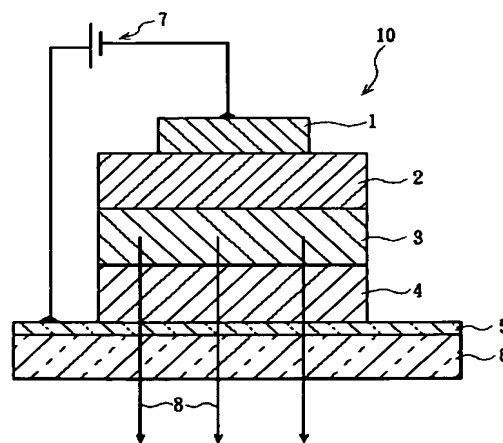
【図21】



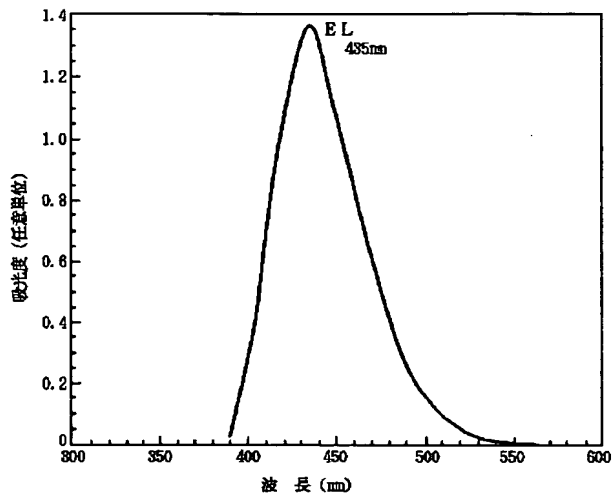
【図23】



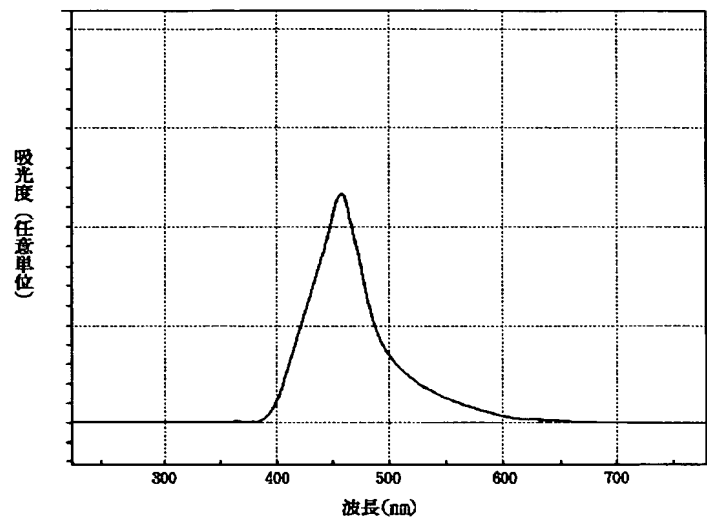
【図30】



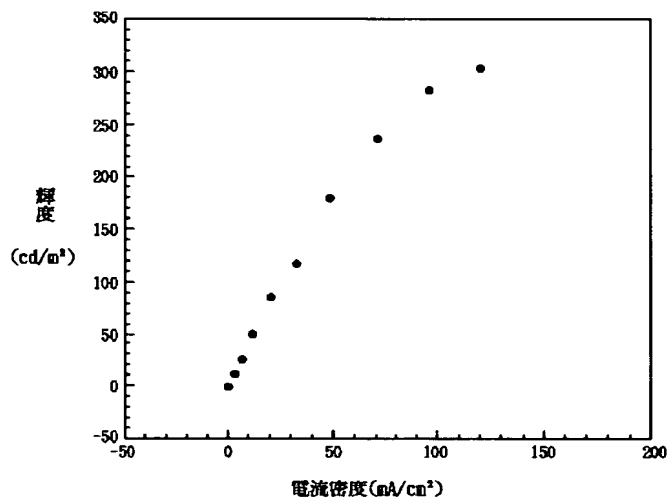
【図 2 2】



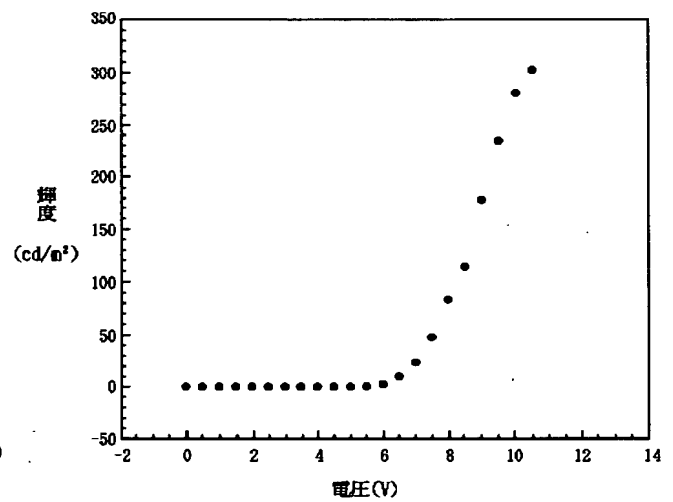
【図 2 4】



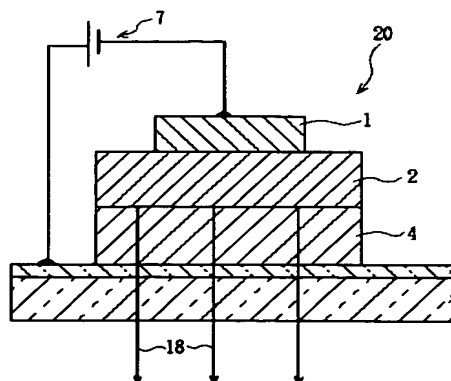
【図 2 5】



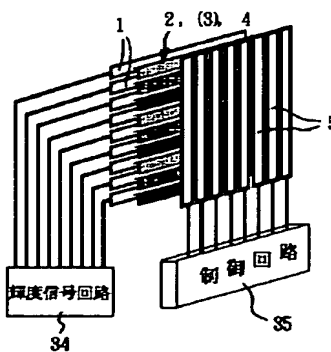
【図 2 6】



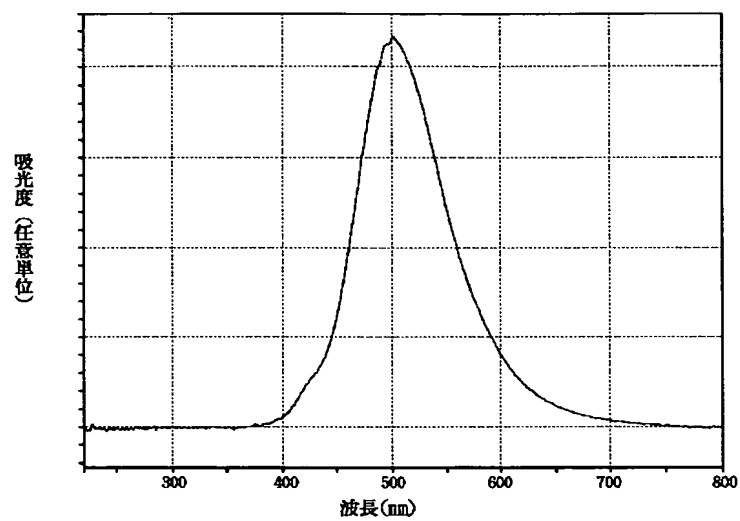
【図 3 1】



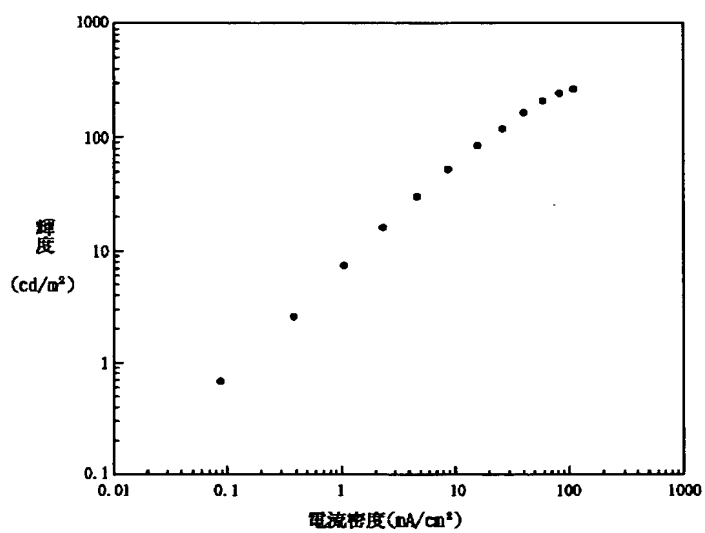
【図 3 2】



【図 27】



【図 28】



【図 2 9】

